

新型转鼓反应器在脂肪酸甲酯连续磺化中的应用

陈佳, 邓东顺, 聂勇, 计建炳*

(浙江工业大学化学工程学院, 浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室, 浙江 杭州 310014)

摘要:设计了一种新型的转鼓反应器并用于脂肪酸甲酯的连续磺化反应。研究表明,新型转鼓反应器具有持液量小、液体中气含率高、气液停留时间分布均匀的特点。在转鼓转速为 1 200 r/min、SO₃ 体积分数为 5%、SO₃/FAME 摩尔比为 1.2:1、85℃磺化、65℃老化、老化 1 h 的条件下,得到的产品中脂肪酸甲酯磺酸钠质量分数为 84.9%,二钠盐质量分数为 1.2%,二钠盐的质量分数明显小于文献报道值;得到的产品符合国家优级品要求。

关键词:脂肪酸甲酯磺酸盐;脂肪酸甲酯;转鼓反应器;磺化

中图分类号:TQ423.11

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)01-0135-05

New type rotor-drum reactor for continuous sulfonation of fatty acid methyl ester

CHEN Jia, DENG Dong-shun, NIE Yong, JI Jian-bing*

(Zhejiang Province Key Laboratory of Biofuel, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: A new type rotor-drum reactor is designed and used for the continuous sulfonation of fatty acid methyl ester. The results show that the new type rotor-drum reactor has the characteristics of the small liquid holdup, the high gas holdup and the uniform distribution of gas and liquid residence time. The products with an α -MES concentration of 84.9% and a disalt concentration of 1.2% are obtained under the following conditions: 1 200 rpm of the rotor-drum rotation speed, 5% of the SO₃ concentration, 1.2 molar ratio of SO₃ to FAME, 85℃ of the sulfonation temperature, 65℃ of the aging temperature and 1 hour of the aging time. Meanwhile, the disalt concentration is significantly less than the reported value and the product meets the requirements of the national standards for a superior grade product.

Key words: fatty acid methyl ester sulfonate; fatty acid methyl ester; rotor-drum reactor; sulfonation

生物柴油是具有发展潜力的大宗生物基液体燃料。制约其发展的因素主要是原料来源和价格问题。为进一步提高生物柴油的价格竞争力,本研究将生物柴油生产过程中前期切割出来的饱和脂肪酸甲酯(fatty acid methyl ester, FAME)转化成附加值更高的可生物降解的表面活性剂^[1]——脂肪酸甲酯磺酸盐(fatty acid methyl ester sulfonate, MES),实现生物柴油产业链的延伸,提高其经济效益。

表面活性剂主要应用于洗涤、纺织等行业,现阶段仍以石油衍生物为主。由于石油基表面活性剂环境降解性差,易造成水体富营养化。而MES具有毒性低、对皮肤刺激性低、环境相容性好等优势^[2]。因此,MES凭借其良好的性能,在洗涤和护肤产品的开发和改善配方中有较好的应用前景^[3-6]。

在制备MES的过程中为了减少磺化步骤中由传热、传质等问题引起的副反应影响,选择或设计出

性能优异的磺化反应器尤为重要。磺化反应器的发展主要经历了釜式、罐组式、泵式、膜式、喷射式、高压湍流管式等。釜式和罐组式反应器均因反应效率较低、返混严重等问题已很少使用^[7]。泵式反应器在防止副反应上较釜式有明显改进,但会生成大量废酸,且盐类含量较高,不利于洗涤剂的配制^[8]。膜式反应器具有传热效果好、停留时间短、副产物少等优点,但存在反应过程膜不连续、设备投资大等不足^[9]。一次喷射式反应器较之于其他喷射式反应器在返混、停留时间的问题上有明显改善^[10];高压湍流管式反应器存在原料消耗大,尾气处理量大等问题^[7]。此外,Zhang等^[11]采用超重力磺化反应器进行探索性磺化试验,此反应器有效地加强了传质过程,缩短了停留时间。

本课题组开发的新型转鼓反应器(new type rotor-drum reactor, NTRDR)凭借超重力技术^[12]极

收稿日期:2014-08-18;修回日期:2014-11-10

基金项目:国家“863”计划项目(2014AA022103)

作者简介:陈佳(1988-),男,硕士生;计建炳(1959-),男,博士,教授,研究方向为超重力场分离技术、生物柴油制备技术,通讯联系人,0571-88320053, jjb@zjut.edu.cn.

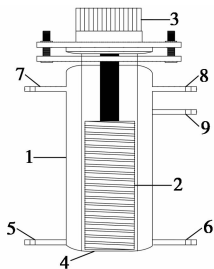
大加强了传质过程。同时,在整个反应器中持液量小,液相停留时间短,气含率高,且液相趋于平推流,避免了轴向返混的出现^[13-14]。

本文将该反应器应用拓展到 FAME 的连续磺化反应中,期望其能克服其他反应器中出现的问题,制备出合格的 MES 产品。

1 转鼓反应器结构和有关性能

1.1 转鼓反应器结构

新型转鼓反应器主要由玻璃圆筒夹套、聚四氟乙烯转鼓和电机 3 部分组成,结构如图 1 所示。



1—玻璃圆筒夹套;2—聚四氟乙烯转鼓;3—电机;
4—聚四氟乙烯圆片;5—气体进料;6—液体进料;
7,8—恒温水预加热接口;9—产品收集

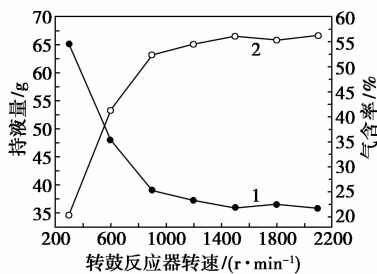
图 1 实验装置图

转鼓 2 呈圆柱状,整个外柱面上开有间距均匀且深度相等的凹槽,自上而下呈螺旋形,并通过螺栓上端固定在中心螺杆上,下端处垫一片中心有凹槽的聚四氟乙烯圆片 4,由电机 3 带动旋转。在实验过程中,通过恒温槽连接 7、8 进行水浴加热,气液两股原料从反应器底部 5、6 进入,产物由反应器顶部 9 排出。伴随着转鼓高速地旋转,液相在离心力作用下由转鼓甩向玻璃圆筒夹套 1 内壁,从而在转鼓凹槽处形成低压空穴区,由于气相密度小,因而可以钻入凹槽并沿转鼓呈螺旋形上升。同时液相在高湍动、强混流且界面急速更新之下与气相动态并流接触,从而极大地强化了传质过程。

1.2 持液量和气含率

在气液流量均为 1.6 L/min 的条件下,考察了转速对持液量的影响,并由体积法测定气含率^[13]。图 2 中所示随转速的增加,持液量先减少后趋于平衡,气含率先增加后也趋于平衡。由于伴随转速增加的同时,在离心力的作用下,液相从凹槽处被甩向器壁,气相在凹槽处沿着转鼓形成曲面上升的连续相,从而接触面积增加,气含率也随之增加,但由于转鼓凹槽深度、宽度均一定,所以转鼓提供的低压空穴区体积恒定。因此气含率和持液量在变化到一定

程度上均会趋于平衡。同样在给定气液流量与转速的情况下,持液量大,则停留时间长,FAME 转化率增加,但在磺化过程中由于传质、传热问题则会出现过磺化等现象。因此,转鼓反应器凭借其持液量小且气含率高的特性,使得在反应中停留时间短,气液两相充分接触,有利于磺化反应。

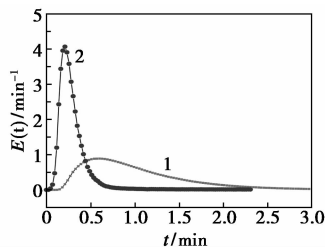


1—持液量;2—气含率

图 2 转速对转鼓反应器中持液量和气含率的影响

1.3 液体停留时间分布

为了合理地选择反应设备的结构形式和确定工艺条件,对停留分布曲线进行测定。如图 3 所示。



1—鼓泡反应器;2—转鼓反应器

图 3 不同结构反应器的 RTD 曲线

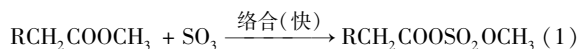
由图 3 所示,在转速为 1 200 r/min,气液量均为 1.6 L/min 的条件下,鼓泡反应器 RTD 曲线有严重拖尾现象且峰较宽,导致反应停留时间不均匀。反之,转鼓反应器出峰更接近于脉冲的尖峰形式,拖尾不明显,停留时间分布相对均匀,返混少,趋近于平推流。停留时间分布不均匀则会导致反应中有更多二钠盐的生成。此外,由于 SO_3 与 FAME 的反应为正级数反应,返混导致反应物浓度下降,产物浓度上升,从而降低反应推动力,致使反应速率降低,转化率也随之降低。因此,转鼓反应器凭借其停留时间分布均匀和返混少的特性,有助于减少二钠盐的生成,提高产品质量。

2 磺化实验研究

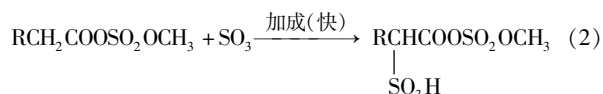
2.1 磺化反应

磺化反应是一种向有机分子中引入磺酸基或磺酰氯基的反应。本文将 SO_3 作为磺化剂与 FAME 进行直接磺化。在反应过程中,首先 1 mol SO_3 与

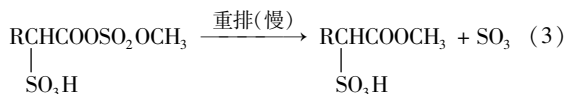
FAME 反应快速生成配合物中间体甲酯硫酸,而非直接连接到羰基位的 α -C 原子上,如式(1)。



其次,FAME 上的 α 碳上的氢原子被激活,使其再结合 1 mol 游离的 SO_3 生成甲酯硫酸与 α -磺基脂肪酸的混合酸酐,如式(2)。



接着,在磺化后使这种混合酸酐进行重排并缓慢释放出 SO_3 生成 α -磺基脂肪酸甲酯,如式(3)。



由于第三个反应不在磺化反应器中进行,反应较慢,在整个磺化过程中属控制步骤。同时为了避免反应中深色物质的生成,应严格控制 SO_3 浓度、 SO_3 与 FAME 摩尔比等工艺参数。其中深色物质的结构如图 4 所示^[15]。

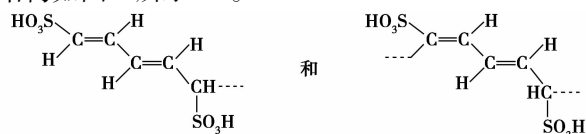


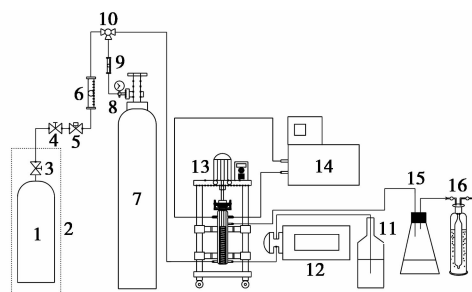
图 4 深色物质的结构

2.2 原料

三氧化硫,质量分数 99%,天津渤海化工集团公司;脂肪酸甲酯(由地沟油制得),碘值 0.1 g/100 g,酸值 0.75 mg/g,山东锦江生物能源科技有限公司;高纯氮,质量分数 99.999% 以上,杭州今工特种气体有限公司;1,2-二氯乙烷,30% 过氧化氢,甲醇均为分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;50% 甲醇钠,化学纯,上海化学试剂采购供应五联化工厂。

2.3 实验流程图

实验流程如图 5 所示。



1— SO_3 储罐;2—恒温装置;3,4—截止阀;5—针型阀;6—玻璃转子流量计;7— N_2 钢瓶;8—压力表;9—流量控制调节器;10—混合器;11—FAME/1,2-二氯乙烷;12—蠕动泵;13—新型转鼓反应器;14—超级恒温槽;15—锥形瓶;16—洗气瓶

图 5 磺化工艺流程图

2.4 实验过程

首先需提前预热 SO_3 储罐,控制好 NTRDR 中的反应温度,计算出 SO_3 与 FAME 进料比。在进行磺化反应时,将配置好的 FAME/1,2-二氯乙烷混合物通过蠕动泵进入 NTRDR。同时用 N_2 稀释 SO_3 并控制好各自流量一并通入 NTRDR 中与 FAME 进行反应。反应结束后,收集产物,处理尾气。接着将磺化产物进行老化。在老化过程中需严格控制老化温度和时间。然后,用 30% H_2O_2 对老化产物进行漂白。最后,低温下用 CH_3ONa 甲醇溶液进行中和,去除 CH_3OH ,干燥得白色粉末状产物。

2.5 分析方法

2.5.1 FAME 转化率的测定

FAME 转化率(X_{ME})由气相色谱测定并按内标法计算。采用 Agilent 7890 型气相色谱仪。柱升温程序:初始温度为 50°C ,以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 150°C ,保持 2 min。以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 200°C ,保持 6 min。再以相同速率升至 230°C ,保持 5 min。操作条件:进样口温度 280°C ,氢火焰离子检测器温度 300°C 。载气:氮气,3 mL/min;检测器:氢气,30 mL/min;空气:300 mL/min。样品中 X_{ME} 计算式如下:

$$X_{\text{ME}} = [1 - (C_0 \cdot A_{\text{ME}} \cdot m_1) / (100A_0 \cdot m_2 \cdot m_{\text{ME}})] \times 100\% \quad (4)$$

式中, C_0 为内标物浓度, g/L; A_{ME} 、 A_0 分别为 FAME 和内标物的峰面积; m_1 为老化产物总质量, g; m_2 为溶解于内标物溶液中老化产物的质量, g; m_{ME} 为原料 FAME 的总质量, g。

2.5.2 α -MES 浓度的测定

根据 QB/T 4081—2010 中的方法测定产品中阴离子活性物的质量分数。计算式如下:

$$X\% = M_{\text{MES}} \cdot (2W_1 - W_3 + AV) \times 100\% \quad (5)$$

式中, M_{MES} 为 MES 的摩尔质量, g/mol; AV 为游离脂肪酸浓度, mol/g; W_1 为总活性物含量, mol/g; W_3 为酚红指示剂法的测定值, mol/g。

总活性物含量 W_1 以摩尔每克 (mol/g) 表示,按下式计算:

$$W_1 = [(1000c_1 \cdot V_1) / 25m_1] \times 10^{-3} \quad (6)$$

式中, c_1 为氯化苜苏铈标准滴定溶液浓度, mol/L; V_1 为测定消耗氯化苜苏铈标准滴定液的体积, mL; m_1 为试样质量, g,即用 W_1 测定的同一试样溶液。

2.5.3 二钠盐浓度的测定

根据 QBT 4081—2010 中的酚红指示剂方法测定产品中二钠盐的质量分数。酚红指示剂法的测定

值以摩尔每克 (mol/g) 表示,按下式计算:

$$W_3 = [(1\ 000c_1 \cdot V_5)/25m_1] \times 10^{-3} \quad (7)$$

式中, c_1 为氯化苜苏鹼标准滴定溶液浓度, mol/L; V_5 为测定消耗氯化苜苏鹼标准滴定溶液的体积, mL; m_1 为试样质量, g, 即用 W_1 测定的同一试样溶液。

游离脂肪酸的测定根据 GBT 6365—2006, 用 0.1 mol/L 氢氧化钾标准滴定溶液滴定。游离脂肪酸 AV 以摩尔每克 (mol/g) 表示, 按下式计算:

$$AV = [(c_2 \cdot V_4)/m_3] \times 10^{-3} \quad (8)$$

式中, c_2 为氢氧化钾标准滴定溶液浓度, mol/L; V_4 为测定消耗氢氧化钾标准滴定溶液的体积, mL; m_3 为试样质量, g, 即石油醚可溶物测定的称取量。二钠盐含量 X_2 以质量分数 (%) 表示, 如下式:

$$X_2 = M_{\text{二钠盐}} \cdot (W_3 - W_1 - AV) \times 100\% \quad (9)$$

2.5.4 石油醚可溶物的测定

根据 GBT 11989—2008 中的方法测定产品中石油醚可溶物的质量分数 X_3 , 并由下式计算:

$$X_3 = (m_1/m_0) \times 100\% \quad (10)$$

式中, m_1 为石油醚萃取物的质量, g; m_0 为试样质量, g。

3 结果与讨论

3.1 SO_3 体积分数的影响

在转速为 1 200 r/min、FAME/1,2-二氯乙烷进样量为 2.45 g/min、磺化温度为 85℃、老化温度为 65℃、老化时间为 1 h 的条件下, 考察了 SO_3 体积分数对反应的影响, 结果如表 1。

表 1 SO_3 体积分数的影响

SO_3 体积分数/%	活性物质量分数/%	二钠盐质量分数/%	色泽/Hazen (5% 活性物 1:1 水溶液)
10	76.2	10.4	153
5	84.9	1.2	70
3	63.1	6.78	67

产物色泽值随 SO_3 体积分数的降低而降低。当 SO_3 体积分数为 5% 时, 产物质量相对较好。而当 10% 时, 产物色泽明显加深, 这可能是由于在磺化过程中发生了局部过磺化, 导致生成一些带有共轭双键的多烯化合物^[15]。此外, 鉴于 SO_3 和 FAME 的强放热反应, 这些伴有高浓度的 SO_3 在反应中会释放大量的热, 而 N_2 流速较低无法带走部分反应热, 从而促使副产物的生成。反之当 SO_3 体积分数为 3% 时, 活性物质量分数较低, 可能是由于 SO_3 体积分数低导致在气液反应时气含率不高, 气液两相比表面

积小, 气液表面湍动程度低, 导致气相传质推动力不足, 反应不完全。因此, SO_3 体积分数控制在 5% 左右时, 有效地减少了副反应, 有利于获得高得率、高质量的产品。

3.2 SO_3 /FAME 摩尔比的影响

在实际生产中稍过量的 SO_3 在老化阶段能促进混合酸酐生成活性物, 减少二钠盐, 提高产品质量。

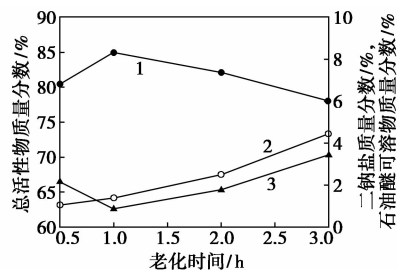
在转速为 1 200 r/min、 SO_3 体积分数为 5%、磺化温度为 85℃、老化温度为 65℃、老化时间为 1 h 的条件下, 分别考察了 SO_3 /FAME 摩尔比为 1.1、1.2、1.3、1.4 下所对应活性物的质量分数。从表 2 中可知, 当 SO_3 /FAME 摩尔比为 1.2 时, 活性物质量分数为 84.9%, 为最佳值。因此, 可推测当摩尔比为 1.1 时, SO_3 用量不足致使反应不完全。反观当摩尔比为 1.3 和 1.4 时活性物质量分数降低, 可能更多表现为过磺化等副反应生成的结果。因此, SO_3 /FAME 摩尔比在理论上稍微增加有利于提高产品质量。

表 2 SO_3 /FAME 摩尔比与活性物质量分数的关系

SO_3 /FAME 摩尔比	1.1	1.2	1.3	1.4
活性物质量分数/%	81.60	84.90	82.10	77.60

3.3 老化时间的影响

在转速为 1 200 r/min、 SO_3 体积分数为 5%、 SO_3 /FAME 摩尔比为 1.2、磺化温度为 85℃、老化温度为 65℃ 的条件下, 考察了老化时间对活性物、二钠盐和石油醚可溶物质量分数的影响, 如图 6 所示。



1—总活性物质量分数; 2—二钠盐质量分数; 3—石油醚可溶物质量分数

图 6 老化时间对活性物、二钠盐和石油醚可溶物质量分数的影响

随着老化时间的增加, 活性物质量分数在 0.5 ~ 1 h 内逐渐增加, 这是由于混合酸酐重排释放 SO_3 促使更多活性物的生成; 然而在 1 ~ 4 h 内不断减少, 反观二钠盐质量分数则持续缓慢增加, 这可能是由于老化时间过长, 在过剩的 SO_3 催化作用下, 微

量水分使酯键开始断裂,以致活性物质量分数降低,二钠盐质量分数增加。随着老化时间的增加,石油醚可溶物质量分数在整个过程中基本不变,说明 SO_3 与FAME的磺化反应基本上在NTRDR中进行,而老化阶段非FAME转化率的决定性因素。因此,控制好老化时间对产品的得率和质量有着一定的效果。

3.4 漂白、中和对产品质量的改善

为了改善产品的色泽,本文中分别用次氯酸钠、双氧水对老化产物进行漂白尝试,并用活性炭对中和产物进行脱色处理。表3给出使用3种不同脱色方法后的结果。活性炭脱色主要凭借其足够大的表面积,使有色物质被吸附到孔隙内,从而达到脱色的目的。次氯酸钠的漂白性是基于次氯酸根的强氧化性,经测试其对老化后酸性中间体的漂白作用不明显。而30% H_2O_2 本身呈弱酸性,且主要通过 HO_2^- 离子破坏色素中的共轭双键,将不饱和的有色物质转化为饱和的脂肪酸甲酯磺酸,且反应时间短,白度稳定,在研究中漂白效果相对突出。因此,30% H_2O_2 作为脱色剂能改善产品色泽度,提高产品质量。

表3 不同脱色剂对产品脱色效果的比较

	活性炭	次氯酸钠	30% H_2O_2
脱色机理	吸附性	强氧化性	强氧化性
色泽/Hazen(5%活性物1:1水溶液)	91	143	70

在中和阶段,用 CH_3ONa 甲醇溶液代替工业上普遍使用的 NaOH 溶液后,避免了在中和时水分的生成而导致二钠盐的增加,改善了产品质量。

4 结论

新型转鼓反应器持液量小,气含率高,气泡直径小,气液两相比表面积大,气液表面湍动激烈,体积传质系数大;气液两相趋近于平推流,停留时间分布均匀,返混少。因此,其适用于气液反应。在转鼓反应器转速为1 200 r/min、 SO_3 体积分数为5%、 SO_3/FAME 摩尔比为1.2:1、磺化温度为85℃、老化温度为65℃、老化时间为1 h的条件下,得到MES质量分数为84.9%,二钠盐质量分数为1.2%。二钠盐的质量分数较小,得到的产品符合国家标准。同时30% H_2O_2 与 CH_3ONa 甲醇溶液分别作为脱色剂和中和剂,有助于改善产品色泽,提高产品质量。

参考文献

- [1] Letchumi Thannimalay, Sumiani Yusoff. Comparative analysis of environmental evaluation of LAS and MES in detergent-A Malaysian case study [J]. World Applied Sciences Journal, 2014, 31 (9): 1635 - 1647.
- [2] Ghazali Razmah, Ahmad Salmiah. Biodegradability and ecotoxicity of palm stearin-based methyl ester sulphonates [J]. Journal of Oil Palm Research, 2004, 16(1): 39 - 44.
- [3] Leon Cohen, Fernando Soto, Ana Melgarejo, et al. Performance of φ -sulfo fatty methyl ester sulfonate versus linear alkylbenzene sulfonate, secondary alkane sulfonate and α -Sulfo fatty methyl ester sulfonate [J]. J Surfact Deterg, 2008, 11: 181 - 186.
- [4] Zulina Abd Maurad, Razmah Ghazali, Parthiban Siwayanan, et al. Alpha-sulfonated methyl ester as an active ingredient in palm-based powder detergents [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2006, 9(2): 161 - 167.
- [5] Parthiban Siwayanan, Ramlan Aziz, Nooh Abu Bakar, et al. Detergency stability and particle characterization of phosphate-free spray dried detergent powders incorporated with palm C16 methyl ester sulfonate (C16MES) [J]. Journal of Oleo Science, 2014, 63 (6): 585 - 592.
- [6] 朱传勇, 沈萼芮. α -磺基脂肪酸甲酯钠及在牙膏中的应用 [J]. 牙膏工业, 2005, (1): 22 - 24.
- [7] 姜秀平, 刘有智, 李裕, 等. 磺化反应器研究进展 [J]. 现代化工, 2009, 29(9): 33 - 36.
- [8] 孙明和, 冷晓力. 我国三氧化硫磺化及硫酸化产品的现状及发展方向 [J]. 日用化学品科学, 1999, (4): 2 - 5.
- [9] Xie Tianming, Zeng Changfeng, Wang Chongqing, et al. Preparation of methyl ester sulfonates based on sulfonation in a falling film microreactor from hydrogenated palm oil methyl esters with gaseous SO_3 [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52: 3714 - 3722.
- [10] 韩亚明, 牛金平, 李秋小, 等. 三氧化硫气体喷射式磺化反应器及应用工艺: CN, 1973989A [P]. 2007 - 06 - 06.
- [11] Zhang Di, Zhang Pengyuan, Zou Haikui, et al. Synthesis of petroleum sulfonate surfactant by different sulfonating agent with application of HIGEE technology [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2010, 18(5): 848 - 855.
- [12] 徐之超, 俞云良, 计建炳. 折流式超重力场旋转床及其在精馏中的应用 [J]. 石油化工, 2005, 34(8): 778 - 780.
- [13] 王亚勤, 聂勇, 陆向红, 等. 一种新型气液反应器流体力学与传质性能研究 [J]. 化工时刊, 2009, 23(12): 1 - 4.
- [14] 宋一凡, 聂勇, 卢美贞, 等. 化学法测定转鼓反应器气液相界面面积 [J]. 化学工程, 2012, (40)7: 61 - 64.
- [15] Yamadak, Matsutanis. Analysis of the dark-colored impurities in sulfonated fatty acid methylester [J]. J Am Oil Chem Soc, 1996, 73: 121 - 125. ■